

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Kiyohisa TAKAHASHI et al.

Docket No.

2003JP306

Serial No.

10/565,113

Filing Date

January 17, 2006

Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

To Be Assigned

Invention: MATERIAL FOR FORMING PATTERN AND METHOD FOR FORMING FINE PATTERN

STRESSING THE SAME

I hereby certify that this JP 9-235318 - 18 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

May 9, 2006

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)


(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-235318

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/14	MGN		C 0 8 F 8/14	MGN
26/02	MNQ		26/02	MNQ

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-67417

(22) 出願日 平成8年(1996)2月29日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72) 発明者 加藤 正

福島県郡山市富久山町久保田字愛宕32-13

(54) 【発明の名称】 N-アリルウレタン系重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

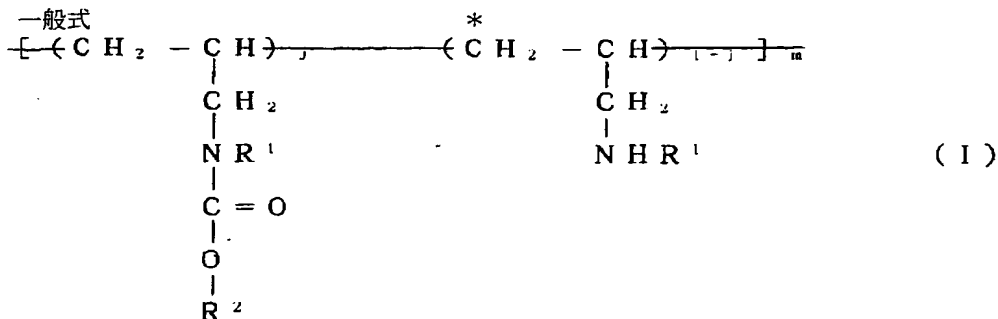
【課題】 N-アリルウレタン系重合体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 重合度10以上のポリアリルアミンの溶液を炭酸ジメチル等の炭酸ジエステルで処理することにより、N-アリルウレタン系重合体を簡単に製造することができる。かかる方法により、得られるN-アリルウレタン系重合体のカチオン密度を容易に制御することができ、直接染料用染料固着剤などの分野において、有効な材料となり得るものである。

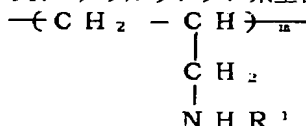
BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

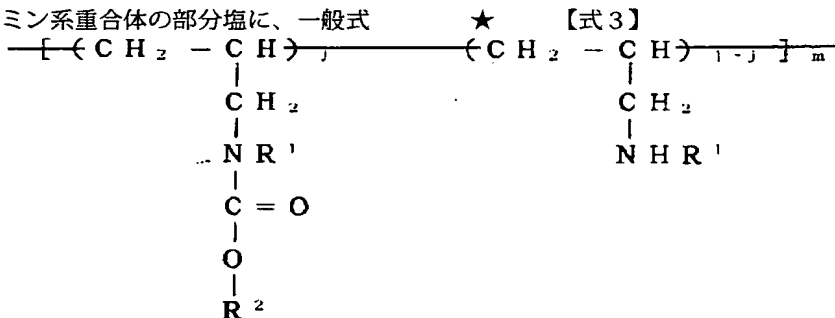
【請求項1】 一般式



(式中、mは10以上の整数を示し、jは $0 < j \leq 1$ を満足する数を示し、R¹は水素、炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基およびアリール基から選ばれる置換基を示す)で表わされるN-アリルウレタン系重合体、またはそのN-アリルウレタン系重合体の塩。 ※



(式中、mは10以上の整数を示し、R¹は水素、炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示す)で表わされるポリアリルアミン系重合体またはそのポリアリルアミン系重合体の部分塩に、一般式



(式中、mは10以上の整数を示し、jは $0 < j \leq 1$ を満足する数を示し、R¹は水素並びに炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基およびアリール基から選ばれる置換基を示す)で表わされるN-アリルウレタン系重合体またはそのN-アリルウレタン系重合体の塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリアリルアミン系誘導体およびその製造方法に関する。更に詳しくは、アミノ基が少なく、かつ、反応性の側鎖を有する

*【式1】

※【請求項2】 R¹が水素であり、かつ、R²が炭素数1～12のn-およびiso-アルキル基から選ばれる置換基である、請求項1記載のN-アリルウレタン系重合体、またはそのN-アリルウレタン系重合体の塩。

【請求項3】 一般式

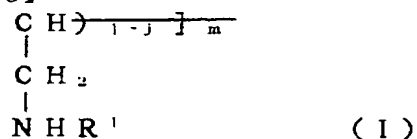
【式2】

(I I)

★R² O-CO-OR²

(式中、R²が炭素数1～12のアルキル基およびアリール基から選ばれる置換基を示す)で表わされる炭酸ジエステルを反応させることを特徴とする一般式

【式3】



新規なN-アリルウレタン系重合体およびその簡単な製造方法に関する。

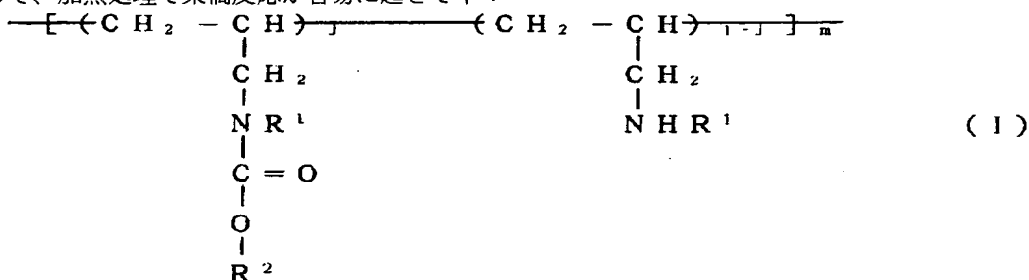
【0002】

【従来の技術】ポリアリルアミン、ポリ(N-アルキルアリルアミン)のようなポリアリルアミン系重合体は、側鎖にアミノ基を含む直鎖のオレフィン系重合体で、水に良く溶け、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。このようなポリアリルアミン系重合体は、独特な反応性高分子構造と性質を持ち、そのため、反応染料用染料固着剤、直接染料用染料固着剤、食品保存剤およびアンカーコート剤等に使用されている。又、ハロゲン化銀写真感光材料、徐放性医薬組成物、イオン交換樹脂および機能膜等の分野でポリアリルアミン系重合体を使

3

用することが提案されている。しかし、シーエムシー発行の「反応性ポリマーの合成と応用」80～92頁(1989年)に記載されているように、一般的に言えば、反応性高分子の反応基の数は、あまり多くある必要がなく、多すぎると不都合な場合すらある。一方、共重合により、アミノ基を減少させた重合体を合成することも考えられるが、モノアリルアミン、モノ(N-アルキルアリルアミン)等のモノアリルアミン系単量体は、通常のビニル系単量体とは共重合しないので、共重合により低カチオン密度のポリアリルアミン系誘導体を合成することは困難である。そこで、ポリアリルアミン系重合体のアミノ基を他の化合物と反応させて不活性基に変換する方法も検討されている。そのような方法で製造したポリアリルアミン系誘導体として、アリル尿素重合体(特公昭63-43403)が知られている。しかし、このポリアリルアミン系誘導体は、精製することが難しい等の問題もあり、実用的に使用されることは、ほとんどないのが現状である。

【0003】一方、ポリアリルアミン系重合体は、水に良く溶けることから、有機溶剤系アンカーコート剤の代替としての水系アンカーコート剤(特開平4-292640)等の接着分野の用途が知られている。しかし、これらのアンカーコート剤を使用して作製されたラミネートフィルムには、耐水性に欠けるという実用上の問題があった。従って、加熱処理で架橋反応が容易に起きて不*



(式中、mは10以上の整数を示し、jは $0 < j \leq 1$ を満足する数を示し、R¹は水素、炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基およびアリール基から選ばれる置換基を示す)で表わされるN-アリルウレタン系重合体、またはそのN-アリルウレタン系重合体の塩である。

【0008】本発明のN-アリルウレタン系重合体は、ブロックイソシアネート基を有する。そのため、通常、加熱条件下では、ウレタンがイソシアネートになるので反応性が高くなる。

【0009】本発明のN-アリルウレタン系重合体およびそのN-アリルウレタン系重合体の塩は、溶液にしたときの安定性、特に酸性溶液にしたときの安定性、適度な水に対する溶解性、および原料の入手しやすさから、

4

*溶化し、その結果、耐水性が向上する、新規なポリアリルアミン系誘導体の開発が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アミノ基が少なく、かつ、反応性の側鎖を有し、更に、加熱処理により架橋反応が容易に起きて不溶化し得るN-アリルウレタン系重合体およびそれを簡単に製造する方法を提供することである。

【0005】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、アミノ基が少なく、かつ、反応性の側鎖を有する新規なポリアリルアミン系誘導体およびそれを簡単に製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、特定のポリアリルアミン系重合体と特定の炭酸ジエステルとを反応させることにより、アミノ基が少なく、かつ、ブロックイソシアネート基を有する新規なポリアリルアミン系重合体を簡単に製造することを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。なお、本明細書では、ウレタン化とは、アミノ基(NH)がアルキルオキシカルボニルアミノ基またはアリールオキシカルボニルアミノ基(N-CO-O R²)に変化することをいう。

【0006】本発明は、一般式

【0007】

【式4】

R¹が水素、かつ、R²が炭素数1～12のn-またはiso-アルキル基であるものが好ましい。

【0010】本発明において、mは、本発明のN-アリルウレタン系重合体の重合度を表わす。mは10以上、好ましくは10～5000である。

40 【0011】本発明において、jはウレタン化度を表わす。jは、 $0 < j \leq 1$ であるが、本発明のN-アリルウレタン系重合体のカチオン密度の減少度から、通常、 $0.05 \leq j \leq 1$ が好ましい。

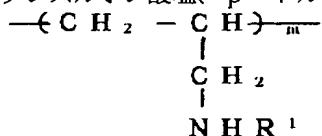
【0012】本発明において、R¹は水素、炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示す。適度な水に対する溶解性、および原料の入手のしやすさから、実用上、R¹は水素が好ましい。

50 【0013】本発明において、R²は、炭素数1～12のアルキル基およびアリール基から選ばれる置換基を示

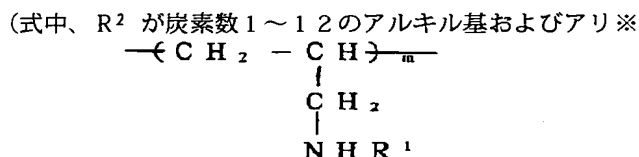
5

す。この場合、炭素数1～12のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピルを例示できる。R² が、炭素数1～12のアリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基等を例示できる。本発明のN-アリルウレタン系重合体では、それを溶液にしたときの安定性、特に酸性溶液にしたときの安定性から、R² は炭素数1～12のn-アルキル基またはiso-アルキル基であることが好ましい。

【0014】本発明のN-アリルウレタン系重合体の塩において、塩とは、ウレタン化されていないモノマー単位中の側鎖アミノ基への付加塩である。そのような付加塩としては、塩酸塩、臭化水素酸塩、よう化水素酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、酢酸塩等のカルボン酸塩類、メタンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸*

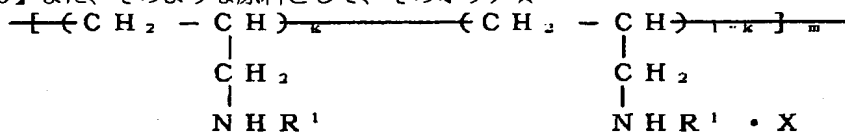


(式中、mは10以上の整数を示し、R¹ は水素、炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示す)で表わされるポリアリルアミン系重合体に、一般式



(式中、mは10以上の整数を示し、R¹ は水素、炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示す)で表わされる。

【0019】また、そのような原料として、そのポリア★



(I I I)

(式中、mは10以上の整数を示し、kは0<k<1を満足する数を示し、R¹は水素、炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示す)で表わされる部分塩として表わされる。この場合、Xは部分塩を形成するための酸であるが、ポリアリルアミン系重合体の側鎖のアミノ基と塩を形成できる酸であれば、特に限定しない。その様な酸として、塩酸、臭化水素酸、よう化水素酸、硫酸、リン酸、ホスホン酸、酢酸等のカルボン酸類、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、クエ

6

*塩、クエン酸塩および酒石酸塩等のオキシカルボン酸塩、安息香酸塩を例示できる。

【0015】一般的には、本発明のN-アリルウレタン系重合体は、塩にすると溶液状態で不安定になることもある。したがって、本発明のN-アリルウレタン系重合体は、溶液状態では、フリーであることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のN-アリルウレタン系重合体は、特定のポリアリルアミン系重合体と特定の炭酸ジエステルとを反応させて製造することができる。すなわち、本発明のN-アリルウレタン系重合体は、一般式

【0017】

【式5】

(I I)

※-ール基から選ばれる置換基を示す)で表わされる炭酸ジエステルを反応させることにより製造できる。本発明のN-アリルウレタン系重合体を製造するための、原料のポリアリルアミン系重合体は、一般式

【0018】

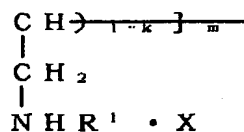
【式6】

(I I)

★リルアミン系重合体の部分塩も使用できる。そのような部分塩は、

【0020】

【式7】



(I I I)

ン酸および酒石酸等のオキシカルボン酸類、安息香酸を例示できる。

【0021】原料のポリアリルアミン系重合体は、R¹が水素のときは、ポリアリルアミンである。ポリアリルアミンはフリータイプのものが好ましい。フリータイプとしては、既知のポリアリルアミンの塩をアルカリで中和したものも使用できるが、市販の分子量約1万の濃度15%ポリアリルアミン水溶液(日東紡績(株)製、PAA-15)、分子量約1万の濃度10%ポリアリルアミン水溶液(日東紡績(株)製、PAA-10C)、分

子量約1万の濃度20%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製、PAA-L）および分子量約10万の濃度20%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製、PAA-H）等をそのまま使用しても良い。

【0022】原料のポリアリルアミン系重合体において、 R^1 が炭素数1~8のn-およびiso-アルキル基、並びに炭素数5~12のシクロアルキル基から選ばれる置換基である場合は、特公昭63-43402、特公平6-2779、特公平2-57084に記載されているような方法で、ポリ（N-アルキルアリルアミン）の塩を製造し、次いで、そのポリ（N-アルキルアリルアミン）の塩の水溶液を、アルカリ、例えば、水酸化ナトリウムで中和した後、副生する中和塩、例えば、塩化ナトリウムを、透析により除去したものをを用いることができる。

【0023】原料のポリアリルアミン系重合体を溶液にするための溶媒としては、水、有機溶媒または水と有機溶媒の混合溶媒を使用できる。有機溶媒としては、原料の溶解性から極性溶媒が好ましく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール類、アセトニトリル、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン等を例示できる。原料のポリアリルアミン系重合体を溶液にするための溶媒の量は、原料のポリアリルアミン系重合体1重量に対し、0.5~100重量、使用することが好ましい。

【0024】本発明のN-アリルウレタン系重合体を製造するための、原料の炭酸ジエステルは、一般式 $R^2-O-CO-OR^2$ （式中、 R^2 は炭素数1~12のアルキル基およびアリール基から選ばれる置換基を示す）で表わされる。炭酸ジエステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸ジフェニル等を例示できる。反応させる炭酸ジエステルの量は、通常、N-アリルウレタン系重合体のウレタン化度に化学量論的に必要な計算量を使用することができる。

【0025】原料のポリアリルアミン系重合体と炭酸ジエステルとを反応させて本発明のN-アリルウレタン系重合体を製造するときは、まず、原料のポリアリルアミン系重合体の溶液に炭酸ジエステルをゆっくりと滴下すると良い。このとき、溶媒に炭酸ジエステルを溶解させて、原料のポリアリルアミン系重合体の溶液に滴下することもできる。この場合、炭酸ジエステルを溶解させるための溶媒は、通常、原料のポリアリルアミン系重合体を溶解させるための溶媒と同じである。ポリアリルアミン系重合体と炭酸ジエステルとの反応は、攪拌しながら行うことが好ましい。反応温度は、好ましくは0~100℃、更に好ましくは30~60℃に維持するのが良い。反応温度が高すぎると、生成したウレタンが分解することもある。反応時間が、通常12~48時間、好ま

しくは12~25時間で、本発明のアリルウレタン重合体の溶液を得ることができる。反応終了後、副生したアルコールと反応溶媒を除去するために、反応溶液を、真空乾燥することにより、本発明のN-アリルウレタン系重合体を、固体として得ることができる。真空乾燥は、例えば、溶媒として水、炭酸ジエステルとして炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、または炭酸ジプロピルを用いた場合は、温度が25~70℃、好ましくは35~60℃で適当な真空状態で乾燥すると良い。温度が高すぎると、副反応がおこることもある。また、本発明のN-アリルウレタン系重合体の塩を製造するときは、原料として、ポリアリルアミン系重合体の部分塩を用い、これと炭酸ジエステルとを、フリーのポリアリルアミン系重合体を用いた場合と同様に、反応させることにより、製造することができる。通常、原料のポリアリルアミン系重合体の部分塩と炭酸ジエステルとを反応させた場合、そのポリアリルアミン系重合体中のNHで、塩を形成していないNHが、優先的にウレタン化される。反応終了後、得られるN-アリルウレタン系重合体の塩の溶液を、アセトン等の溶媒に加えて再沈することにより、本発明のN-アリルウレタン系重合体の塩を、固体として取り出すことが可能となる。

【0026】本発明のN-アリルウレタン系重合体のウレタン化度（モル%）は、用いた原料の炭酸ジエステルの量に依存する。原料のポリアリルアミン系重合体のアミノ基に対し、等モル量の炭酸ジエステルを用いたときは、通常、ほとんど、そのアミノ基はウレタン化される。従って、原料として用いる炭酸ジエステルの量を調整することにより、本発明のN-アリルウレタン系重合体のカチオン密度を調整することができる。また、使用する炭酸ジエステルの種類により、本発明のN-アリルウレタン系重合体の疎水性を変化させることができる。従って、本発明のN-アリルウレタン系重合体を種々の用途で使用するときは、適当なカチオン密度を有し、かつ、適当な疎水性を有するものを選択することができる。

【0027】更に、本発明のN-アリルウレタン系重合体は、ブロックイソシアネート基を有するポリアリルアミンでもあることから、導入するウレタン基を選択することにより、ブロックイソシアネート基の解離温度を選択することができる。

【0028】以下に、本発明のN-アリルウレタン系重合体およびその製造方法を実施例で示す。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではないことは勿論である。

【0029】実施例1 20モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミン（本発明のN-アリルウレタン系重合体Iでj=0.2, $R^1=H$, $R^2=CH_3$ ）の製造 攪拌機、滴下漏斗、温度計および還流冷却器を備えた300mlのセパラブルフラスコに、分子量約1万の濃度

10. 1%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製、PAA-10C）200g（ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル）を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジメチル（ミテックス（株）製）6.38g（0.07モル）を15分掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、12時間反応を続けた。透明な淡黄色の反応溶液が得られた。この溶液のpHは10.84になった。次に、この反応溶液1gを秤量瓶に採り、室温で24時間真空乾燥した後、乾燥剤に無水磷酸を用い、50℃で48時間真空乾燥して、20モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=58.97%、H=10.93%、N=19.76%であった。これらの値は計算値C=59.44%、H=10.86%、N=20.39%と一致した。

【0030】実施例2 60モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミン（本発明のN-アリルウレタン系重合体Iでj=0.6, R¹=H, R²=CH₃）の製造
実施例1と同じ反応容器中に、分子量約1万の濃度10.1%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製、PAA-10C）200g（ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル）を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジメチル（ミテックス（株）製）19.14g（0.21モル）を40分掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、12時間反応を続けた。透明な淡黄色の反応溶液が得られた。この溶液のpHは9.78になった。次に、この反応溶液1gを秤量瓶に採り、実施例1と同じ条件で乾燥し、60モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=54.32%、H=9.17%、N=14.75%であった。これらの値は計算値C=54.88%、H=8.99%、N=15.24%と一致した。

【0031】図1に60モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミンの赤外線吸収スペクトルを示した。吸収スペクトルには、第一アミノ基（-NH₂）に基づく1580cm⁻¹とウレタン基（N-CO-O-R）のC=Oに基づく1700cm⁻¹の吸収がある。

【0032】実施例3 100モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミン（本発明のN-アリルウレタン系重合体Iでj=1, R¹=H, R²=CH₃）の製造
実施例1と同じ反応容器中に、分子量約1万の濃度10.1%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製、PAA-10C）200g（ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル）を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジメチル（ミテックス（株）製）33.50g（0.37モル）を1時間掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、12時間反応を続けた。透明な淡黄色の反応溶液が得られた。この溶液のpHは7.85になった。次に、この反応溶液1g

を秤量瓶に採り、実施例1と同じ条件で乾燥し、100モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=51.68%、H=7.94%、N=11.83%であった。これらの値は計算値C=52.16%、H=7.88%、N=12.17%と一致した。

【0033】実施例4 20モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミン（本発明のN-アリルウレタン系重合体Iでj=0.2, R¹=H, R²=C₂H₅）の製造

実施例1と同じ反応容器中に、分子量約1万の濃度10.1%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製、PAA-10C）200g（ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル）を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジエチル（特級、ナカライテスク（株）製）8.37g（0.07モル）を15分掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、24時間反応を続けた。透明な淡黄色の反応溶液が得られた。この溶液のpHは10.88になった。次に、この反応溶液1gを秤量瓶に採り、実施例1と同じ条件で乾燥し、20モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=59.94%、H=10.79%、N=19.32%であった。これらの値は計算値C=60.47%、H=11.00%、N=19.59%と一致した。

【0034】実施例5 60モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミン（本発明のN-アリルウレタン系重合体Iでj=0.6, R¹=H, R²=C₂H₅）の製造

実施例1と同じ反応容器中に、分子量約1万の濃度10.1%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製、PAA-10C）200g（ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル）を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジエチル（特級、ナカライテスク（株）製）25.10g（0.21モル）を40分掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、24時間反応を続けた。透明な淡黄色の反応溶液が得られた。この溶液のpHは9.55になった。次に、この反応溶液1gを秤量瓶に採り、実施例1と同じ条件で乾燥し、60モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=56.98%、H=9.41%、N=13.52%であった。これらの値は計算値C=57.46%、H=9.44%、N=13.96%と一致した。

【0035】図2に60モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミンの赤外線吸収スペクトルを示した。吸収スペクトルには、第一アミノ基（-NH₂）に基づく1580cm⁻¹とウレタン基（N-CO-O-R）のC=Oに基づく1700cm⁻¹に吸収がある。

【0036】実施例6 100モル%エトキシカルボニ

ル化ポリアリルアミン（本発明のN-アリルウレタン系重合体Iで $j=1$, $R^1=H$, $R^2=C_2H_5$ ）の製造
 実施例1と同じ反応容器中に、分子量約1万の濃度1
 0.1%ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製、
 PAA-10C）200g（ポリアリルアミンのモノマ
 ー単位で0.35モル）を入れ、温度を50℃に保ち、
 その水溶液に炭酸ジエチル（特級、ナカライテスク
 （株）製）43.93g（0.37モル）を1時間掛け
 て滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、
 24時間反応を続けた。2層に分離した透明な反応溶液
 が得られた。この溶液の上層のpHは7.81になっ
 た。次に、下層の反応溶液1gを秤量瓶に採り、実施例
 1と同じ条件で乾燥し、100モル%エトキシカルボニ
 ル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=5
 5.37%、H=8.42%、N=10.51%であっ
 た。これらの値は計算値C=55.80%、H=8.5
 8%、N=10.84%と一致した。

【0037】

【発明の効果】本発明のN-アリルウレタン系重合体
 は、特定のポリアリルアミン系重合体のアミノ基をウレ
 タン化することにより、そのポリアリルアミン系重合体
 のカチオン密度を変化させると共に、反応性を有するブ

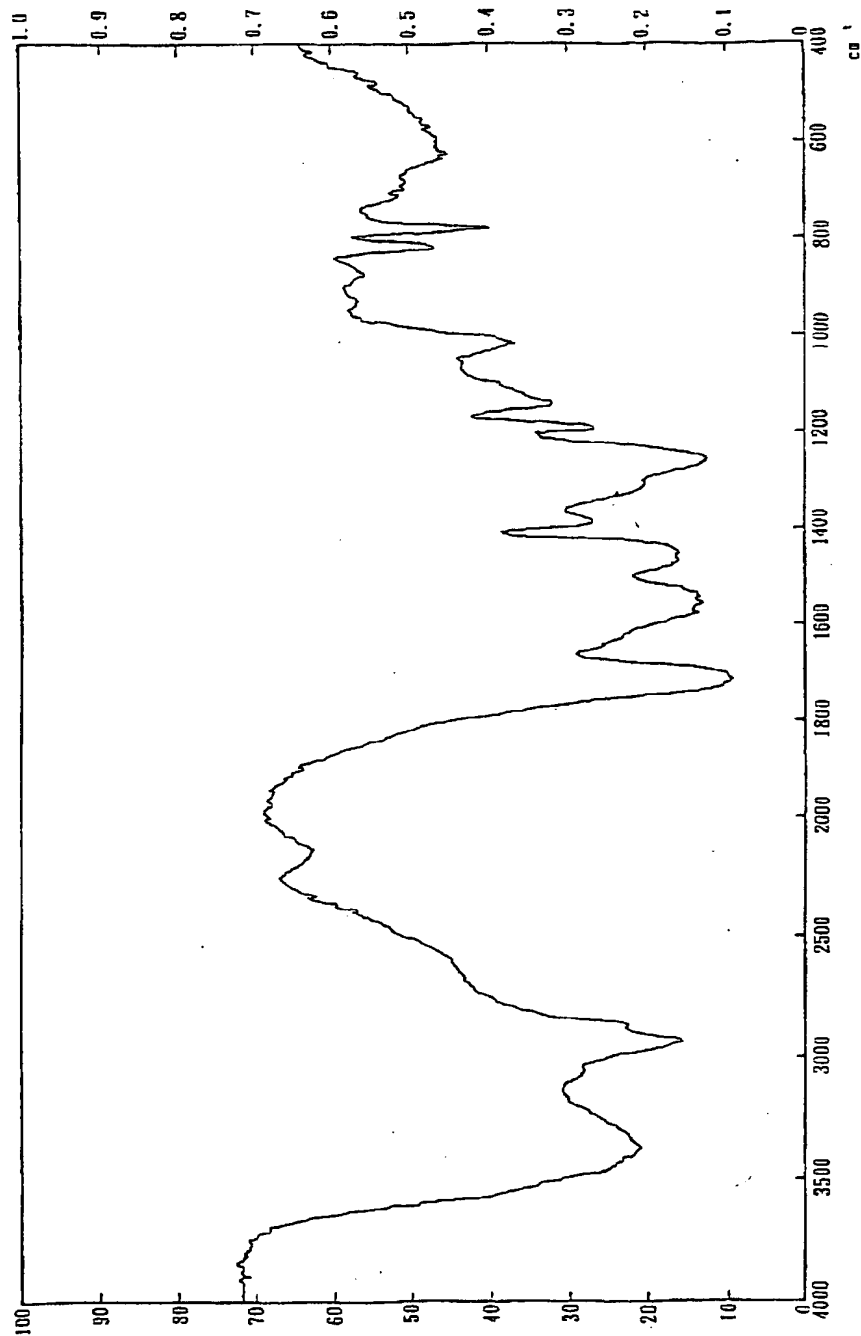
ロックイソシアネート基を導入したものである。本発明
 のN-アリルウレタン系重合体は、製造が極めて容易で
 ある。加えて、カチオン密度と反応基であるブロックイ
 ソシアネート基の置換度を容易に制御できる。従って、
 本発明のN-アリルウレタン系重合体は、現在、ポリア
 リルアミンが使用されている分野で、かつ、低カチオン
 密度が望まれる分野に極めて有効な材料を提供するもの
 である。更に、本発明のN-アリルウレタン系重合体
 は、ブロックイソシアネート基の反応性を利用する分野
 に極めて有効な材料を提供するものである。例えば、反
 応染料用染料固着剤、直接染料用染料固着剤、押出しラ
 ミネート用アンカーコート剤等における接着性または耐
 水性の向上が望まれる分野で使用することが提案され
 る。

【図面の簡単な説明】

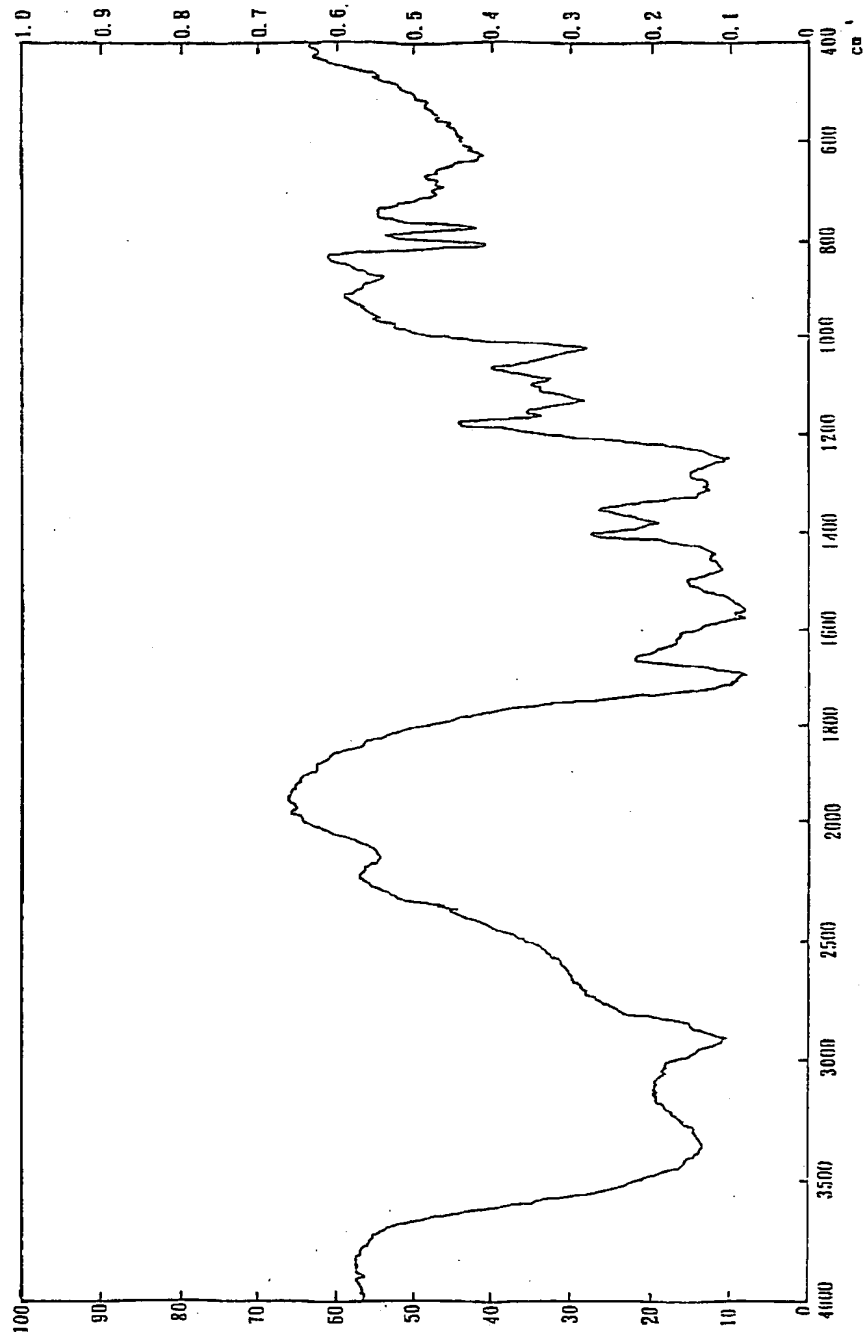
【図1】60モル%メトキシカルボニル化ポリアリルア
 ミン（実施例2のN-アリルウレタン系重合体）のKBr
 法の赤外線吸収スペクトルを示す。

【図2】60モル%エトキシカルボニル化ポリアリルア
 ミン（実施例5のN-アリルウレタン系重合体）の赤外
 線吸収スペクトルを示す。横軸は波数（ cm^{-1} ）、縦軸
 は透過率（%）または吸光度を表わす。

【図1】



【図2】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年10月2日(2001.10.2)

【公開番号】特開平9-235318

【公開日】平成9年9月9日(1997.9.9)

【年通号数】公開特許公報9-2354

【出願番号】特願平8-67417

【国際特許分類第7版】

C08F 8/14 MGN

26/02 MNQ

【F1】

C08F 8/14 MGN

26/02 MNQ

【手続補正書】

【提出日】平成12年11月20日(2000.11.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

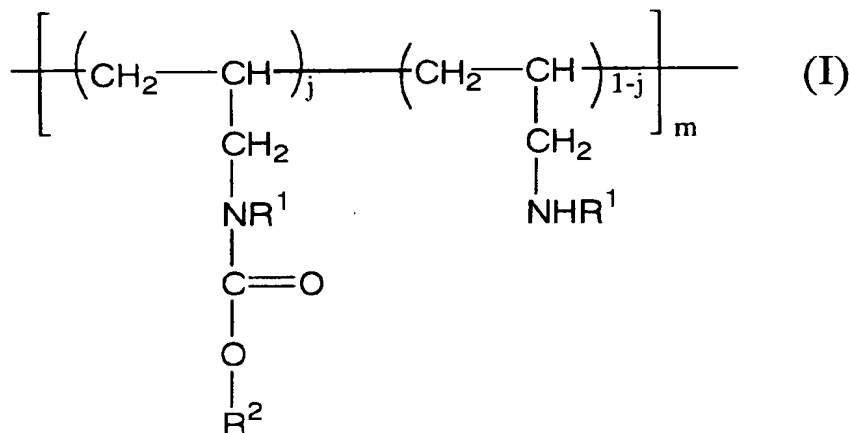
【書類名】明細書

【発明の名称】N-アリルウレタン系重合体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

【式1】

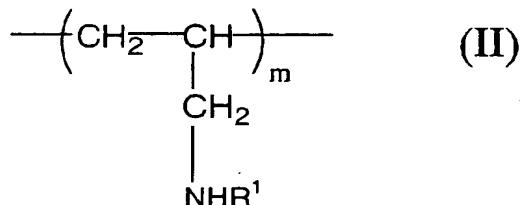


(式中、mは10以上の整数を示し、jは $0 < j \leq 1$ を満足する数を示し、R¹は水素、炭素数1~8のn-およびiso-アルキル基、並びに炭素数5~12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示し、R²は炭素数1~12のアルキル基および炭素数6~12のアリール基から選ばれる置換基を示す)で表わされるN-アリルウレタン系重合体、またはその塩。

【請求項2】 R¹が水素であり、かつ、R²が炭素数1~12のn-およびiso-アルキル基から選ばれる置換基である、請求項1記載のN-アリルウレタン系重合体、またはその塩。

【請求項3】一般式

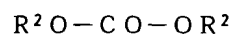
【式2】



(式中、mは10以上の整数を示し、R¹は水素、炭素数1~8のn-およびiso-アルキル基並びに炭素数5~12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示す)

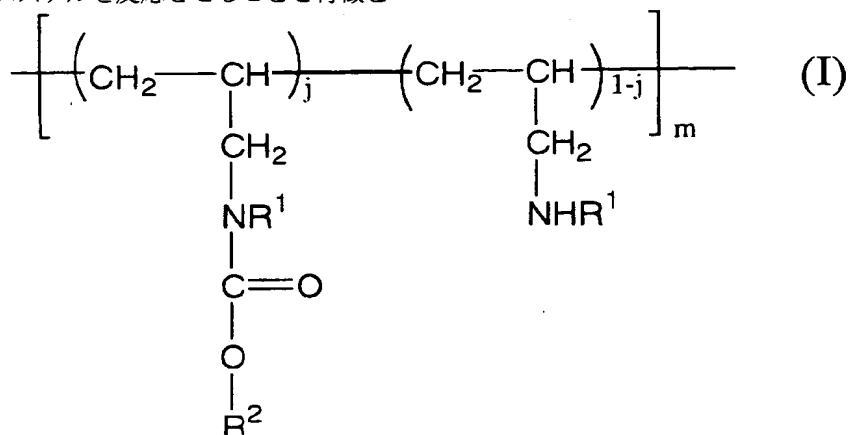
で表わされるポリアリルアミン系重合体またはその部分塩に、

一般式



(式中、 R^2 が炭素数1～12のアルキル基および炭素数6～12のアリール基から選ばれる置換基を示す)で表わされる炭酸ジエステルを反応させることを特徴とする一般式

【式3】



(式中、 m は10以上の整数を示し、 j は $0 < j \leq 1$ を満足する数を示し、 R^1 は水素並びに炭素数1～8の n -および i - s -アルキル基並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示し、 R^2 は炭素数1～12のアルキル基および炭素数6～12のアリール基から選ばれる置換基を示す)で表わされるN-アリルウレタン系重合体またはその塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なN-アリルウレタン系重合体およびその製造方法に関する。更に詳しくは、アミノ基が少なく、かつ、反応性の側鎖を有する新規なN-アリルウレタン系重合体およびその簡単な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアリルアミン、ポリ(N-アルキルアリルアミン)のようなポリアリルアミン系重合体は、側鎖にアミノ基を含む直鎖のオレフィン系重合体で、水に良く溶け、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。このようなポリアリルアミン系重合体は、独特な反応性高分子構造と性質を持ち、そのため、反応染料用染料固着剤、直接染料用染料固着剤、食品保存剤およびアンカーコート剤等に使用されている。又、ハロゲン化銀写真感光材料、徐放性医薬組成物、イオン交換樹脂および機能膜等の分野でポリアリルアミン系重合体を使用することが提案されている。しかし、シーエムシー発行の「反応性ポリマーの合成と応用」80～92頁(1989年)に記載されているように、一般的に言えば、反応性高分子の反応基の数は、あまり多くある必要がなく、多すぎると不都合な場合すらある。一方、共重合により、アミノ基を減少させた重合体を合成することも考えられるが、モノアリルアミン、モノ(N-アルキルアリルアミン)等のモノアリルアミン系単量体は、通常のビニル系単量体とは共重合しないので、共重合により低

カチオン密度のポリアリルアミン系誘導体を合成することは困難である。そこで、ポリアリルアミン系重合体のアミノ基を他の化合物と反応させて不活性基に変換する方法も検討されている。そのような方法で製造したポリアリルアミン系誘導体として、アリル尿素重合体(特公昭63-43403号公報)が知られている。しかし、このポリアリルアミン系誘導体は、精製することが難しい等の問題もあり、実用的に使用されることは、ほとんどないのが現状である。

【0003】一方、ポリアリルアミン系重合体は、水に良く溶けることから、有機溶剤系アンカーコート剤の代替としての水系アンカーコート剤(特開平4-292640号公報)等の接着分野の用途が知られている。しかし、これらのアンカーコート剤を使用して作製されたラミネートフィルムには、耐水性に欠けるという実用上の問題があった。従って、加熱処理で架橋反応が容易に起きて不溶化し、その結果、耐水性が向上する、新規なポリアリルアミン系誘導体の開発が望まれていた。

【0004】

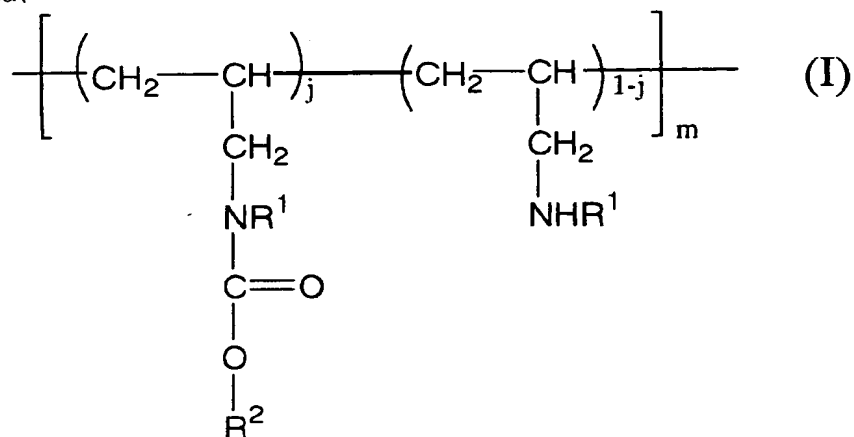
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アミノ基が少なく、かつ、反応性の側鎖を有し、更に、加熱処理により架橋反応が容易に起きて不溶化し得るポリアリルアミン系誘導体、より具体的にはN-アリルウレタン系重合体およびそれを簡単に製造する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アミノ基が少なく、かつ、反応性の側鎖を有する新規なN-アリルウレタン系重合体およびそれを簡単に製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、特定のポリアリルアミン系重合体と特定の炭酸ジエステルとを反応させることにより、アミノ基が少なく、かつ、ブロックイソシアネート基を有する新規なN-アリルウレタン系重合体を簡単に製造することを見だし、この知見に基づいて本発明

をなすに至った。なお、本明細書では、ウレタン化とは、アミノ基（NH）がアルキルオキシカルボニルアミノ基またはアリールオキシカルボニルアミノ基（N—C O—OR²）に変化することをいう。

【0006】本発明は、



（式中、mは10以上の整数を示し、jは0<j≤1を満足する数を示し、R¹は水素、炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基および炭素数6～12のアリール基から選ばれる置換基を示す）で表わされるN-アリルウレタン系重合体、またはその塩である。

【0008】本発明のN-アリルウレタン系重合体は、ブロックイソシアネート基を有する。そのため、通常、加熱条件下では、ウレタンがイソシアネートになるので反応性が高くなる。

【0009】本発明のN-アリルウレタン系重合体およびその塩は、溶液にしたときの安定性、特に酸性溶液にしたときの安定性、適度な水に対する溶解性、および原料の入手しやすさから、R¹が水素、かつ、R²が炭素数1～12のn-またはiso-アルキル基であるものが好ましい。

【0010】本発明において、mは、本発明のN-アリルウレタン系重合体の重合度を表わす。mは10以上、好ましくは10～5000である。

【0011】本発明において、jはウレタン化度を表わす。jは、0<j≤1であるが、本発明のN-アリルウレタン系重合体のカチオン密度の減少度から、通常、0.05≤j≤1が好ましい。

【0012】本発明において、R¹は水素、炭素数1～8のn-およびiso-アルキル基並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示す。適度な水に対する溶解性、および原料の入手のしやすさから、実用上、R¹は水素が好ましい。

【0013】本発明において、R²は、炭素数1～12のアルキル基および炭素数6～12のアリール基から選ばれる置換基を示す。この場合、炭素数1～12のアル

一般式

【0007】

【式4】

キル基としては、メチル、エチル、プロピルを例示できる。R²が、炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基等を例示できる。本発明のN-アリルウレタン系重合体では、それを溶液にしたときの安定性、特に酸性溶液にしたときの安定性から、R²は炭素数1～12のn-アルキル基またはiso-アルキル基であることが好ましい。

【0014】本発明のN-アリルウレタン系重合体の塩とは、ウレタン化されていないモノマー単位中の側鎖アミノ基への付加塩である。そのような付加塩としては、塩酸塩、臭化水素酸塩、よう化水素酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、酢酸塩等のカルボン酸塩類、メタンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、クエン酸塩および酒石酸塩等のオキシカルボン酸塩、安息香酸塩を例示できる。

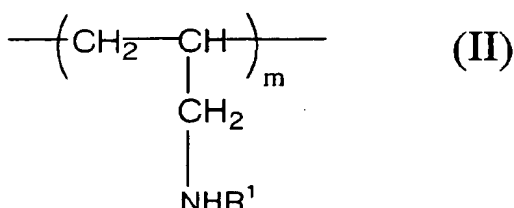
【0015】一般的には、本発明のN-アリルウレタン系重合体は、塩にすると溶液状態で不安定になることもある。したがって、本発明のN-アリルウレタン系重合体は、溶液状態では、フリーであることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のN-アリルウレタン系重合体は、特定のポリアリルアミン系重合体と特定の炭酸ジエステルとを反応させて製造することができる。すなわち、本発明のN-アリルウレタン系重合体は、一般式

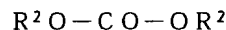
【0017】

【式5】

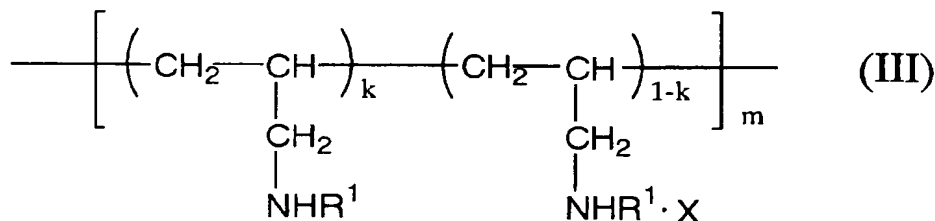


(式中、 m は10以上の整数を示し、 R^1 は水素、炭素数1～8の n -および i so-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示す)で表わされるポリアリルアミン系重合体に、

一般式



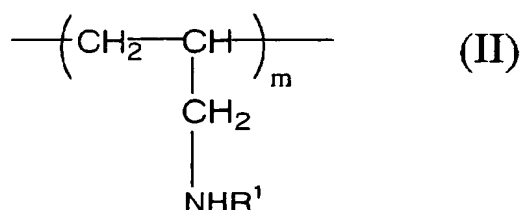
(式中、 R^2 が炭素数1～12のアルキル基および炭素数6～12のアリール基から選ばれる置換基を示す)で表わされる炭酸ジエステルを反応させることにより製造できる。本発明のN-アリルウレタン系重合体を製造するための、原料のポリアリルアミン系重合体は、一般式【0018】



(式中、 m は10以上の整数を示し、 k は $0 < k < 1$ を満足する数を示し、 R^1 は水素、炭素数1～8の n -および i so-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示し、 X は部分塩を形成するための塩である)で表わされる。この部分塩を形成するための酸としては、ポリアリルアミン系重合体の側鎖のアミノ基と塩を形成できる酸であれば、特に限定しない。その様な酸として、塩酸、臭化水素酸、よう化水素酸、硫酸、リン酸、ホスホン酸、酢酸等のカルボン酸類、メタンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸、クエン酸および酒石酸等のオキシカルボン酸類、安息香酸を例示できる。

【0021】原料のポリアリルアミン系重合体は、 R^1 が水素のときは、ポリアリルアミンである。ポリアリルアミンはフリータイプの方が好ましい。フリータイプとしては、既知のポリアリルアミンの塩をアルカリで中和したものも使用できるが、市販の濃度15%のポリアリルアミン(分子量約1万)水溶液(日東紡績(株)製、PAA-15)、濃度10%のポリアリルアミン(分子量約1万)水溶液(日東紡績(株)製、PAA-10C)、濃度20%のポリアリルアミン(分子量約1万)水溶液(日東紡績(株)製、PAA-L)および濃度20%のポリアリルアミン(分子量約10万)水溶液(日東紡績(株)製、PAA-H)等をそのまま使用しても良い。

【式6】



(式中、 m は10以上の整数を示し、 R^1 は水素、炭素数1～8の n -および i so-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基を示す)で表わされる。

【0019】また、そのような原料として、そのポリアリルアミン系重合体の部分塩も使用できる。そのような部分塩は、

【0020】

【式7】

【0022】原料のポリアリルアミン系重合体において、 R^1 が炭素数1～8の n -および i so-アルキル基、並びに炭素数5～12のシクロアルキル基から選ばれる置換基である場合は、特公昭63-43402号公報、特公平6-2779号公報、特公平2-57084号公報に記載されているような方法で、ポリ(N-アルキルアリルアミン)の塩を製造し、次いで、そのポリ(N-アルキルアリルアミン)の塩の水溶液を、アルカリ、例えば、水酸化ナトリウムで中和した後、副生する中和塩、例えば、塩化ナトリウムを、透析により除去したものをを用いることができる。

【0023】原料のポリアリルアミン系重合体を溶液にするための溶媒としては、水、有機溶媒または水と有機溶媒の混合溶媒を使用できる。有機溶媒としては、原料の溶解性から極性溶媒が好ましく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール類、アセトニトリル、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等を例示できる。原料のポリアリルアミン系重合体を溶液にするための溶媒の使用量は、原料のポリアリルアミン系重合体1重量に対し、0.5～100重量であるのが好ましい。

【0024】本発明のN-アリルウレタン系重合体を製造するための、原料の炭酸ジエステルは、一般式 R^2O

—CO—OR²（式中、R²は炭素数1～12のアルキル基および炭素数6～12のアリール基から選ばれる置換基を示す）で表わされる。炭酸ジエステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸ジフェニル等を例示できる。反応させる炭酸ジエステルの量は、通常、N—アリルウレタン系重合体のウレタン化度に化学量論的に必要な計算量を使用することができる。

【0025】原料のポリアリルアミン系重合体と炭酸ジエステルとを反応させて本発明のN—アリルウレタン系重合体を製造するときは、まず、原料のポリアリルアミン系重合体の溶液に炭酸ジエステルをゆっくりと滴下すると良い。このとき、溶媒に炭酸ジエステルを溶解させて、原料のポリアリルアミン系重合体の溶液に滴下することもできる。この場合、炭酸ジエステルを溶解させるための溶媒は、通常、原料のポリアリルアミン系重合体を溶解させるための溶媒と同じである。ポリアリルアミン系重合体と炭酸ジエステルとの反応は、攪拌しながら行うことが好ましい。反応温度は、好ましくは0～100℃、更に好ましくは30～60℃に維持するのが良い。反応温度が高すぎると、生成したウレタンが分解することもある。反応時間が、通常12～48時間、好ましくは12～25時間で、本発明のアリルウレタン系重合体の溶液を得ることができる。反応終了後、副生したアルコールと反応溶媒を除去するために、反応溶液を、真空乾燥することにより、本発明のN—アリルウレタン系重合体を、固体として得ることができる。真空乾燥は、例えば、溶媒として水、炭酸ジエステルとして炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、または炭酸ジプロピルを用いた場合は、温度が25～70℃、好ましくは35～60℃で適当な真空状態で行うのが好ましい。温度が高すぎると、副反応がおこることもある。また、本発明のN—アリルウレタン系重合体の塩は、原料として、ポリアリルアミン系重合体の部分塩を用い、これと炭酸ジエステルとを、フリーのポリアリルアミン系重合体を用いた場合と同様に、反応させることにより、製造することができる。通常、原料のポリアリルアミン系重合体の部分塩と炭酸ジエステルとを反応させた場合、そのポリアリルアミン系重合体中のNHで、塩を形成していないNHが、優先的にウレタン化される。反応終了後、得られるN—アリルウレタン系重合体の塩の溶液を、アセトン等の溶媒に加えて再沈することにより、本発明のN—アリルウレタン系重合体の塩を、固体として取り出すことが可能となる。

【0026】本発明のN—アリルウレタン系重合体のウレタン化度（モル％）は、用いた原料の炭酸ジエステルの量に依存する。原料のポリアリルアミン系重合体のアミノ基に対し、等モル量の炭酸ジエステルを用いたときは、通常、ほとんど、そのアミノ基はウレタン化される。従って、原料として用いる炭酸ジエステルの量を調整することにより、本発明のN—アリルウレタン系重合

体のカチオン密度を調整することができる。また、使用する炭酸ジエステルの種類により、本発明のN—アリルウレタン系重合体の疎水性を変化させることができる。従って、本発明のN—アリルウレタン系重合体を種々の用途で使用するときは、適当なカチオン密度を有し、かつ、適当な疎水性を有するものを選択することができる。

【0027】更に、本発明のN—アリルウレタン系重合体は、ブロックイソシアネート基を有するポリアリルアミンでもあることから、導入するウレタン基を選択することにより、ブロックイソシアネート基の解離温度を選択することができる。

【0028】以下に、本発明のN—アリルウレタン系重合体およびその製造方法を実施例で示す。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではないことは勿論である。

【0029】実施例1 20モル％メトキシカルボニル化ポリアリルアミン（本発明のN—アリルウレタン系重合体Iでj=0.2, R¹=H, R²=CH₃）の製造
攪拌機、滴下漏斗、温度計および還流冷却器を備えた300mlのセパラブルフラスコに、濃度10.1％のポリアリルアミン（分子量約1万）水溶液（日東紡績（株）製、PAA-10C）200g（ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル）を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジメチル（ミテックス（株）製）6.38g（0.07モル）を15分掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、12時間反応を続け、透明な淡黄色の反応溶液を得た。この溶液のpHは10.84であった。次に、この反応溶液1gを秤量瓶に採り、室温で24時間真空乾燥した後、乾燥剤に無水燐酸を用い、50℃で48時間真空乾燥して、20モル％メトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=58.97%、H=10.93%、N=19.76%であった。これらの値は計算値C=59.44%、H=10.86%、N=20.39%とほぼ一致した。

【0030】実施例2 60モル％メトキシカルボニル化ポリアリルアミン（本発明のN—アリルウレタン系重合体Iでj=0.6, R¹=H, R²=CH₃）の製造
実施例1と同じ反応容器中に、濃度10.1％のポリアリルアミン（分子量約1万）水溶液（日東紡績（株）製、PAA-10C）200g（ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル）を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジメチル（ミテックス（株）製）19.14g（0.21モル）を40分掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、12時間反応を続け、透明な淡黄色の反応溶液を得た。この溶液のpHは9.78であった。次に、この反応溶液1gを秤量瓶に採り、実施例1と同じ条件で乾燥し、60モル％メトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素

分析の結果はC=54.32%、H=9.17%、N=14.75%であった。これらの値は計算値C=54.88%、H=8.99%、N=15.24%とほぼ一致した。

【0031】図1に60モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミンのKBr法赤外線吸収スペクトルを示した。吸収スペクトルには、第一アミノ基(—NH₂)に基づく1580cm⁻¹とウレタン基(N—CO—O—R)のC=Oに基づく1700cm⁻¹の吸収が認められた。

【0032】実施例3 100モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミン(本発明のN—アリルウレタン系重合体Iでj=1, R¹=H, R²=CH₃)の製造
実施例1と同じ反応容器中に、濃度10.1%のポリアリルアミン(分子量約1万)水溶液(日東紡績(株)製、PAA-10C)200g(ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル)を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジメチル(ミテックス(株)製)33.50g(0.37モル)を1時間掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、12時間反応を続け、透明な淡黄色の反応溶液を得た。この溶液のpHは7.85であった。次に、この反応溶液1gを秤量瓶に採り、実施例1と同じ条件で乾燥し、100モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=51.68%、H=7.94%、N=11.83%であった。これらの値は計算値C=52.16%、H=7.88%、N=12.17%とほぼ一致した。

【0033】実施例4 20モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミン(本発明のN—アリルウレタン系重合体Iでj=0, 2, R¹=H, R²=C₂H₅)の製造
実施例1と同じ反応容器中に、濃度10.1%のポリアリルアミン(分子量約1万)水溶液(日東紡績(株)製、PAA-10C)200g(ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル)を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジエチル(特級、ナカライテスク(株)製)8.37g(0.07モル)を15分掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、24時間反応を続け、透明な淡黄色の反応溶液を得た。この溶液のpHは10.88であった。次に、この反応溶液1gを秤量瓶に採り、実施例1と同じ条件で乾燥し、20モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=59.94%、H=10.79%、N=19.32%であった。これらの値は計算値C=60.47%、H=11.00%、N=19.59%とほぼ一致した。

【0034】実施例5 60モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミン(本発明のN—アリルウレタン系重合体Iでj=0, 6, R¹=H, R²=C₂H₅)の製造
実施例1と同じ反応容器中に、濃度10.1%のポリア

リルアミン(分子量約1万)水溶液(日東紡績(株)製、PAA-10C)200g(ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル)を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジエチル(特級、ナカライテスク(株)製)25.10g(0.21モル)を40分掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、24時間反応を続け、透明な淡黄色の反応溶液を得た。この溶液のpHは9.55であった。次に、この反応溶液1gを秤量瓶に採り、実施例1と同じ条件で乾燥し、60モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=56.98%、H=9.41%、N=13.52%であった。これらの値は計算値C=57.46%、H=9.44%、N=13.96%とほぼ一致した。

【0035】図2に60モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミンの赤外線吸収スペクトルを示した。吸収スペクトルには、第一アミノ基(—NH₂)に基づく1580cm⁻¹とウレタン基(N—CO—O—R)のC=Oに基づく1700cm⁻¹に吸収が認められた。

【0036】実施例6 100モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミン(本発明のN—アリルウレタン系重合体Iでj=1, R¹=H, R²=C₂H₅)の製造
実施例1と同じ反応容器中に、濃度10.1%のポリアリルアミン(分子量約1万)水溶液(日東紡績(株)製、PAA-10C)200g(ポリアリルアミンのモノマー単位で0.35モル)を入れ、温度を50℃に保ち、その水溶液に炭酸ジエチル(特級、ナカライテスク(株)製)43.93g(0.37モル)を1時間掛けて滴下した。滴下終了後も温度を50℃に保ちながら、24時間反応を続け、2層に分離した透明な反応溶液を得た。この溶液の上層のpHは7.81であった。次に、下層の反応溶液1gを秤量瓶に採り、実施例1と同じ条件で乾燥し、100モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミンを得た。元素分析の結果はC=55.37%、H=8.42%、N=10.51%であった。これらの値は計算値C=55.80%、H=8.58%、N=10.84%とほぼ一致した。

【0037】

【発明の効果】本発明のN—アリルウレタン系重合体は、特定のポリアリルアミン系重合体のアミノ基をウレタン化することにより、そのポリアリルアミン系重合体のカチオン密度を変化させたものである。従って、本発明のN—アリルウレタン系重合体は、現在、ポリアリルアミンが使用されている分野で、かつ、低カチオン密度が望まれる分野に極めて有効な材料を提供するものである。また、本発明のN—アリルウレタン系重合体は、反応性を有するブロックイソシアネート基を導入したものである。ブロックイソシアネート基の反応性を利用する分野に極めて有効な材料を提供するものである。例えば、反応染料用染料固着剤、直接染料用染料固着剤、

押しラミネート用アンカーコート剤等における接着性または耐水性の向上が望まれる分野で使用することが提案される。本発明のN-アリルウレタン系重合体は、製造が極めて容易である。加えて、カチオン密度と反応基であるブロックイソシアネート基の置換度を容易に制御できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】60モル%メトキシカルボニル化ポリアリルアミン（実施例2のN-アリルウレタン系重合体）の赤外線吸収スペクトルを示す。

【図2】60モル%エトキシカルボニル化ポリアリルアミン（実施例5のN-アリルウレタン系重合体）の赤外線吸収スペクトルを示す。横軸は波数（ cm^{-1} ）、縦軸は透過率（%）または吸光度を表わす。

【手続補正2】

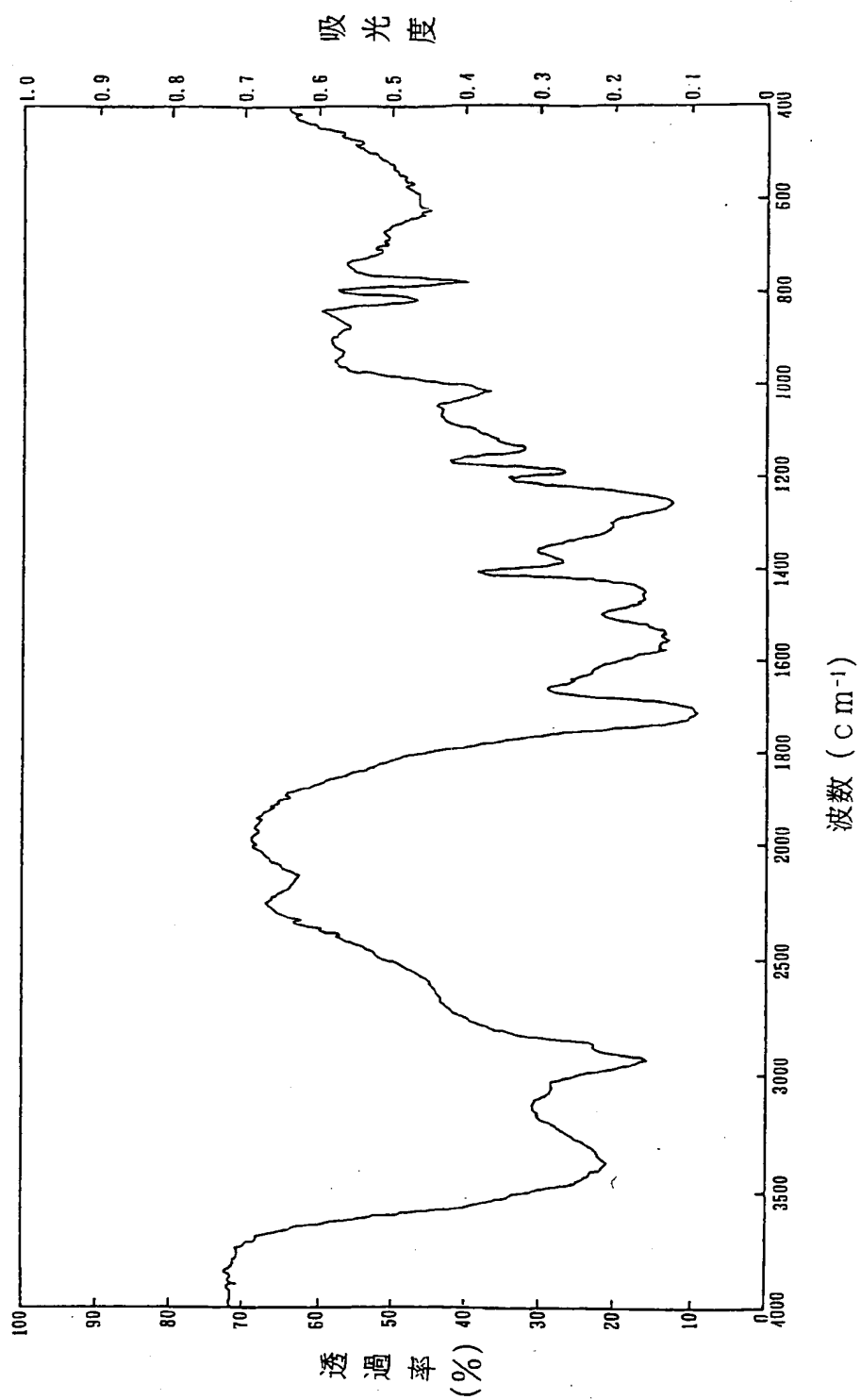
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【图1】



【图2】

